



Technical Language Service

Translations From And Into Any Language

JAPANESE / ENGLISH TRANSLATION OF

Japanese Patent Application JP 62 - 197308 A

Method for Carbonizing Synthetic Resin

Your Ref: 090803 - 03

For: Eastman Chemical Company

(19) Japanese Patent Office (JP)

(11) Unexamined Patent
Application (Kokai) No.

(12) Unexamined Patent Gazette (A)

62-197308

(51) Int. Cl. ⁴	Classification Symbols	Internal Office Registration Nos.	(43) Date of Publication: September 1, 1987
C 01 B 31/08		A-6750-4G	
Request for Examination: Not yet submitted		Number of Inventions: 1	Total of 4 pages [in original]

(54) Title of the Invention: **Method for Carbonizing Synthetic Resin**

(21) Application No.: 61-17874

(22) Date of Filing: January 31, 1986

(72) Inventor:	Sadao Okido (c/o Organo Co., Ltd., 5-5-16 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)
(72) Inventor:	Ryunosuke Naito (c/o Kuraray Chemical Co., Ltd., 4342 Tsurumi, Bizen-shi)
(72) Inventor:	Shigeharu Tanaka (c/o Kuraray Chemical Co., Ltd., 4342 Tsurumi, Bizen-shi)
(71) Applicant:	Organo Co., Ltd. 5-5-16 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo
(71) Applicant:	Kuraray Chemical Co., Ltd. 4342 Tsurumi, Bizen-shi
(74) Agent:	Akira Takahashi, Patent Attorney

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Method for Carbonizing Synthetic Resin

2. Claims

A method for obtaining carbonaceous material with an enlarged pore volume, characterized in that when carbonizing a synthetic resin prepared with divinyl benzene as the cross-linking agent, a synthetic resin with a divinyl benzene content of 10 to 30% is used, and the synthetic resin is saturated with concentrated sulfuric acid under reduced pressure, and is then carbonized in an inert gas current at 600 to 800°C.

3. Detailed Description of the Invention

(Field of Industrial Utilization)

The present invention relates to a method for carbonizing a synthetic resin, and more specifically relates to a method for obtaining spherical carbonaceous material with a large pore volume and great mechanical strength.

The spherical carbonaceous material obtained by means of the present invention can be used as an adsorbent for artificial livers, a catalyst carrier, an enzyme immobilizing material, a filler for an affinity chromatograph or another such widely used adsorbent, or a preservative.

(Prior Art)

Generally, when a synthetic resin is subjected to heat treatment, the synthetic resin melts, and in many cases the resin is carbonized having lost its original shape. Consequently in such a case, the pore structure originally present in the synthetic resin is damaged. There are methods for carbonizing these resins by means of introducing a sulfate group or the like (for example, JP (Kokai) No. 51-126390), but these methods have had many problems in that although it is possible to prevent the synthetic resin from melting completely, the pore volume of the resulting carbides is considerably less than that of the original resin, and the activation rate is low. Therefore it has been difficult to use such carbides as adsorbents.

(Problems To Be Solved by the Invention)

The present invention was perfected to solve the problems in question, and is designed to easily obtain carbonaceous material with a greater pore volume than the synthetic resin serving as the starting material at a high yield, and to obtain activated carbon at low cost.

(Means Used to Solve the Above-Mentioned Problems)

The present invention relates to a method for obtaining carbonaceous material with an enlarged pore volume, characterized in that when carbonizing a synthetic resin prepared with divinyl benzene as the cross-linking agent, a synthetic resin with a divinyl benzene content of 10

to 30% is used, and the synthetic resin is saturated with concentrated sulfuric acid under reduced pressure, and is then carbonized in an inert gas current at 600 to 800°C.

The present invention will now be described with reference to a synthetic resin containing divinyl benzene (hereinafter referred to as DVB) as a cross-linking agent. The synthetic resin with a DVB content of 10 to 30% is saturated with concentrated sulfuric acid under reduced pressure, whereby it is possible to prevent the synthetic resin from melting and the pore volume from being reduced, and consequently the pore volume can be increased, pores can be developed, and the carbonization yield can be improved.

In the present invention, a synthetic resin with a DVB content of 10 to 30% is used, but when one with a DVB content of 10% or less or 30% or more is used, the desired effects are not obtained and the pore volume does not increase during carbonization. Specifically, the DVB content and the cross-linking density are generally said to be in proportion, but it is believed that the resin structure is easily broken due to the saturation of concentrated sulfuric acid when there are few cross-links, and the saturation of concentrated sulfuric acid achieves the reverse effect, making it impossible to maintain the pore structure. Therefore, such effects as achieved by means of the present invention cannot be obtained in a resin with a DVB content of 10% or less.

Conversely, when the DVB content exceeds 30%, the cross-linking bonds become too strong, the structure of the synthetic resin becomes firm, the swelling effect cannot be obtained even by means of a saturation with concentrated sulfuric acid, and the effect of increasing the pore volume cannot be obtained.

Various methods are considered for saturation with concentrated sulfuric acid, but when saturation is performed under normal pressure or increased pressure, the concentrated sulfuric acid is not dispersed evenly and acts only in certain locations, which does not yield sufficient effects. This is believed to be due to the fact that the concentration of sulfuric acid reaches a high level only in certain locations and the resin disintegrates.

However, when saturation is performed under reduced pressure, these problems are not observed, the concentrated sulfuric acid acts uniformly, and the resulting carbonaceous material has a favorable appearance and an increased pore volume.

In the present invention, saturation with concentrated sulfuric acid is performed under reduced pressure, and the saturated product is carbonized in an inert gas current, but the temperature is preferably 600°C or more during carbonization, and carbonization cannot be

satisfactorily achieved at a temperature less than 600°C. The effects do not change even if the temperature during carbonization is 800°C or more, but the temperature is preferably kept below 800°C only because this needlessly increases energy loss.

The amount in which the aforementioned concentrated sulfuric acid is saturated is preferably 10 to 50% by weight. Specifically, when the amount of saturation is 10 wt% or less, the pore volume of the resulting carbonaceous material is reduced, and the pore volume is also reduced when saturation is performed at 50 wt% or more.

(Effect of the Invention)

The carbonaceous material obtained by means of the present invention can be rapidly activated when activation is performed to obtain activated carbon, and the activated carbon obtained by such an activation has a high adsorption rate and a high balanced adsorption capacity.

Working examples are described below to clarify the effects of the present invention.

(Working Example 1)

500 g of styrene, 200 g of 49% pure DVB, 120 g of polystyrene with a molecular weight of 50,000, and 1 kg of toluene were polymerized for 8 hours at 70°C with 1 g of benzoyl peroxide as a catalyst, and then polystyrene was extracted with benzene to obtain a microporous cross-linking spherical polyester resin with a DVB content of 17%. The physical properties¹ of the polymer are shown in Table 1.

Table 1 shows the physical properties of carbonaceous material obtained by means of saturating this polymer with 10 wt% of 66 Be of concentrated sulfuric acid at a reduced pressure of 600 TORR² and then carbonizing the saturated polymer in N₂ at 700°C. The results of similar saturation with 0 to 60% concentrated sulfuric acid are also shown. The results of saturation with concentrated sulfuric acid under atmospheric pressure and under increased pressure are also shown as comparative examples.

¹ Translator's note: See correction 1 at end of document.

² Translator's note: See correction 2 at end of document.

(Working Examples 2-5)

Table 2 shows the results of preparing synthetic resins with different DVB contents by means of the same method in Working Example 1, saturating the resins with concentrated sulfuric acid under reduced pressure, and performing carbonization as Working Examples 2 through 5. As comparative examples, synthetic resins with DVB contents of 10% or less and 30% or more were prepared by means of the same method as Working Example 1, and the resins were similarly saturated with concentrated sulfuric acid and carbonized. The results are shown in Table 2 as Comparative Examples 2 through 5.

Table 1

	DVB content (%)	Raw/carbon ¹⁾	Amount of H ₂ SO ₄ (wt%)	Pore volume (mL/g) ²⁾	Pressure during saturation (Torr)	Matrix resin
Working Example 1-1	17	raw	---	0.43	---	St-DVB
" 1-2	17	carbon	0	0.26	160	St-DVB
" 1-3	17	carbon	5	0.44	160	St-DVB
" 1-4	17	carbon	10	0.54	160	St-DVB
" 1-5	17	carbon	20	0.57	160	St-DVB
" 1-6	17	carbon	30	0.61	160	St-DVB
" 1-7	17	carbon	50	0.65	160	St-DVB
" 1-8	17	carbon	60	0.63	160	St-DVB
Comparative Example 1-1	17	carbon	30	0.32	760 (atmospheric pressure)	St-DVB
" 1-2	17	carbon	20	0.17	1520 (2 ata) ³	St-DVB

¹⁾ Raw: Indicates a synthetic resin prior to carbonization. Carbon: indicates a carbonized synthetic resin.

²⁾ Indicates a pore volume with a radius in the range of 35-10⁵ Å measured by mercury injection.

³⁾ Translator's note: See correction 3 at end of document.

Table 2

		DVB content (%)	Raw/carbon ¹⁾	Amount of H ₂ SO ₄ (wt%)	Pore volume ²⁾ (mL/g)	Pressure during saturation (Torr)	Matrix resin
Working Example 2		10.0	raw	0	0.34	---	St-DVB
		10.0	carbon	30	0.38	260	St-DVB
"	3	11.0	raw	0	0.36	---	St-DVB
		11.0	carbon	40	0.42	460	St-DVB
"	4	20.0	raw	0	0.40	---	St-DVB
		20.0	carbon	50	0.50	360	St-DVB
"	5	30.0	raw	0	0.41	---	St-DVB
		30.0	carbon	10	0.54	160	St-DVB
Comparative Example 2-1		4.5	raw	0	0.21	---	St-DVB
"	2-2	4.5	carbon	20	0.12	160	St-DVB
"	3	5.0	raw	0	0.23	---	St-DVB
		5.0	carbon	20	0.11	160	St-DVB
"	4	40.0	raw	0	0.36	---	St-DVB
		40.0	carbon	30	0.31	160	St-DVB
"	5	45.0	raw	0	0.27	---	St-DVB
		45.0	carbon	20	0.31	160	St-DVB

¹⁾ Raw: indicates a synthetic resin prior to carbonization. Carbon: indicates a carbonized synthetic resin.

²⁾ Indicates a pore volume with a radius in the range of $35 \cdot 10^5$ Å, as measured by mercury injection.

PROCEDURAL AMENDMENT

March 17, 1987

Director General of the Patent Office: Akio Kuroda

1. Case Identification

1986 Patent Application No. 17874

2. Title of the Invention

Method for Carbonizing Synthetic Resin

3. Amender

Relation to Case: Patent Applicant

Address: 5-5-16 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Title: (440) Organo Co., Ltd.

Address: 4342 Tsurumi, Bizen-shi, Okayama Prefecture

Title: Kuraray Chemical Co., Ltd.

4. Agent 〒113

Address: 5-5-16 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Organo Co., Ltd.

Name: (6376) Akira Takahashi, Patent Attorney

Phone: 812-5151

5. Object of Amendment

Columns in Detailed Description of the Invention in the Specification

6. Specifics of Amendment: as follows

The following matters in the Specification are to be revised.

1. In line 3 of column 6, a Japanese typographical error is corrected.

2. In line 4 of column 6, "600 TORR" is to be revised to "160 TORR."

3. Table 1 in column 7 is to be revised as follows.

End

Table 1

	DVB content (%)	Raw/carbon ¹⁾	Amount of H ₂ SO ₄ (wt%)	Pore volume ²⁾ (ml/g)	Pressure during saturation (Torr)	Matrix resin
Working Example 1-1	17	raw	---	0.43	---	St-DVB
" 1-2	17	carbon	0	0.26	160	St-DVB
" 1-3	17	carbon	5	0.44	160	St-DVB
" 1-4	17	carbon	10	0.54	160	St-DVB
" 1-5	17	carbon	20	0.57	160	St-DVB
" 1-6	17	carbon	30	0.61	160	St-DVB
" 1-7	17	carbon	50	0.65	160	St-DVB
" 1-8	17	carbon	60	0.63	160	St-DVB
Comparative Example 1-1	17	carbon	30	0.32	760 (atmospheric pressure)	St-DVB
" 1-2	17	carbon	20	0.17	1520 (2 atm)	St-DVB

¹⁾ Raw: indicates a synthetic resin prior to carbonization. Carbon: indicates a carbonized synthetic resin.

²⁾ Indicates a pore volume with a radius in the range of 35-10⁵ Å, as measured by mercury injection.

⑤ Int.Cl.⁴
C 01 B 31/08

識別記号 庁内整理番号
A-6750-4G

④ 公開 昭和62年(1987)9月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 合成樹脂の炭化方法

⑭ 特 願 昭61-17874

⑮ 出 願 昭61(1986)1月31日

⑯ 発 明 者 大 城 戸 貞 雄 東京都文京区本郷5丁目5番16号 オルガノ株式会社内
⑯ 発 明 者 内 藤 龍 之 介 備前市鶴海4342番地 クラレケミカル株式会社内
⑯ 発 明 者 田 中 栄 治 備前市鶴海4342番地 クラレケミカル株式会社内
⑰ 出 願 人 オルガノ株式会社 東京都文京区本郷5丁目5番16号
⑰ 出 願 人 クラレケミカル株式会 備前市鶴海4342番地
社
⑱ 代 理 人 弁理士 高 橋 章

明 細 書

1. 発明の名称

合成樹脂の炭化方法

2. 特許請求の範囲

ジビニルベンゼンを架橋材として作られた合成樹脂を炭化するに際し、ジビニルベンゼン含有量が10～30%である合成樹脂を用い該合成樹脂に濃硫酸を減圧下で添着した後、600～800℃の不活性ガス気流中で炭化することを特徴とする細孔容積の増大した炭材を得る方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は合成樹脂を炭化する方法に係り、更に詳しくは細孔容積の大きいかつ機械強度が大きい球状炭材を得る方法に関する。

本発明により得られる球状炭材は人工肝臓用吸着剤、触媒担体、酵素固定化材料、アフニティークロマトグラフ用充填材など広汎な吸着材、保持材として用いることができる。

<従来の技術>

一般に合成樹脂を熱処理すると合成樹脂は熔融し、原形をとどめない形状で炭化される場合が多い。従ってこの場合合成樹脂が本来有している細孔構造もつぶれてしまう。またこれらの樹脂に硫酸基などを導入して炭化する方法がある(例えば特開昭51-126390)が、これらの方法では、合成樹脂が完全に熔融することは防止できるが、得られた炭化物の細孔容積は原料樹脂に比べ著しく低下しており、また賦活速度が遅いなどの多くの問題点があった。従ってこのような炭化物を吸着剤として使用することは困難であった。

<発明が解決しようとする問題点>

本発明はかかる問題点を解決せんとしてなされたものであり、原料となる合成樹脂より多い細孔容積をもつ炭材を容易に高収率で得、安価に活性炭が得られるようにしたものである。

<問題点を解決するための手段>

本発明はジビニルベンゼンを架橋材として作られた合成樹脂を炭化するに際して、ジビニルベンゼン含有量が10～30%である合成樹脂を用い、

該合成樹脂に濃硫酸を減圧下で添着した後、600～800℃の不活性ガス気流中で炭化することを特徴とする細孔容積の増大した炭材を得る方法に関するものである。

以下に本発明を詳しく説明すると、架橋材としてジビニルベンゼン（以下DVBという）を含む合成樹脂においてDVB含有量が10～30%である合成樹脂に濃硫酸を減圧下で添着することにより、合成樹脂が溶融して細孔容積が低下するのを防ぐ事が可能になり従って細孔容積を増大させて、細孔を発達させることができ、また炭化収率も向上させることができる。

本発明においてはDVB含有量が10～30%である合成樹脂を用いるが、DVB含有量が10%以下あるいは30%以上のものを用いると所期の効果は得られず、炭化時の細孔容積は増大しない。すなわち一般にDVB含有量と架橋密度は比例すると言われているが、架橋が少ないと濃硫酸を添着したことにより簡単に樹脂骨格が壊れてしまい、濃硫酸の添着が逆効果になり細孔構造を保

する際の温度を800℃以上としても効果は変わらず、800℃以上とすることはいたずらにエネルギーロスを大きくするのみで好ましくない。

なお前述した濃硫酸の添着量としては10～50wt%添着することが好ましい。すなわち添着量が10wt%以下では得られる炭材の細孔容積が小さくなり、また50wt%以上添着してもかえって細孔容積が小さくなる。

<発明の効果>

本発明によって得られる炭材は、賦活して活性炭にする際、迅速に賦活することができ、更に賦活して得られた活性炭は吸着速度が速く、平衡吸着量も大きいものである。

以下に本発明の効果を明確にするために実施例を説明する。

〔実施例1〕

スチレン500g、純度49%のDVB200g、分子量50000のポリスチレン120g及びトルエン1kgを過酸化ベンゾイル1gを触媒として70℃で8時間重合した後、ポリスチレンを

持てなくなると考えられる。従ってDVB含有量が10%以下の樹脂では本発明のような効果は得られない。

一方、DVB含有量が30%を越えた場合、架橋結合が密になりすぎて合成樹脂の骨格が強固になり、濃硫酸を添着しても膨潤効果が得られず、細孔容積を増加させるという効果は得られない。

また濃硫酸を添着する方法としては種々の方法が考えられるが、常圧または加圧化で添着した場合は、濃硫酸が均一に樹脂内部に分散せず、局部的に作用して十分な効果が得られない。これは局部的に硫酸濃度が高濃度になり樹脂の破壊がおこるためと考えられる。

一方減圧下で添着すると、これらの問題点は見られず、濃硫酸が均一に作用し、得られた炭材は外観も良く細孔容積も増大したものが得られる。

また本発明では減圧下で濃硫酸を添着した後、不活性ガス気流中で炭化するが、炭化する際の温度としては600℃以上が好ましく、600℃以下の温度では炭化が良好に行われない。なお炭化

ベンゼンで抽出してDVB含有量が17%のマクロポーラス型架橋球状ポリスチレン樹脂を得た。このポリマ物性を第1表に示す。

このポリマーに減圧度600TORRで66Beの濃硫酸を10wt%添着した後、700℃のN₂中で炭化して得られた炭化物の物性を第1表に示す。同様に濃硫酸を0～60%添着した場合の結果も示す。また濃硫酸の添着を大気圧下と加圧下で行った結果を比較例として示す。

〔実施例2～5〕

実施例1と同様の方法でDVB含有量の異なる合成樹脂を作製し、減圧下で濃硫酸を添着し炭化を行った結果を実施例2～5として第2表に示す。比較例として実施例1と同様の方法でDVB含有量が10%以下及び30%以上の合成樹脂を作製し、同様に濃硫酸を添着し、炭化した。その結果を比較例2～5として第2表に示す。

第1表

	DVB 含量 (%)	生/炭	H ₂ SO ₄ 添着量 (wt%)	細孔容積 (ml/g)	添着時の 圧力 (Torr)	母体樹脂
実施例-1-1	1.7	生	—	0.43	—	St-DVB
“ 1-2	1.7	炭	5	0.26	160	St-DVB
“ 1-3	1.7	炭	10	0.44	160	St-DVB
“ 1-4	1.7	炭	20	0.54	160	St-DVB
“ 1-5	1.7	炭	30	0.57	160	St-DVB
“ 1-6	1.7	炭	50	0.61	160	St-DVB
“ 1-7	1.7	炭	60	0.65	160	St-DVB
“ 1-8	1.7	炭	30	0.63	760 (大気圧)	St-DVB
比較例-1-1	1.7	炭	—	0.32	—	St-DVB
“ 1-2	1.7	炭	20	0.17	1520 (2ata)	St-DVB

“生：炭化する前の合成樹脂を示す。炭：合成樹脂を炭化したものを示す。
 “水銀圧入法により測定した半径35~10⁵Åの範囲の細孔容積を示す。

第2表

	DVB 含量 (%)	生/炭	H ₂ SO ₄ 添着量 (wt%)	細孔容積 (ml/g)	添着時の 圧力 (Torr)	母体樹脂
実施例-2	10.0	生	0	0.34	—	St-DVB
“ -3	10.0	炭	30	0.38	260	St-DVB
“ -4	11.0	炭	40	0.36	—	St-DVB
“ -5	11.0	炭	40	0.42	460	St-DVB
比較例-2-1	20.0	炭	50	0.40	—	St-DVB
“ 2-2	20.0	炭	0	0.50	360	St-DVB
“ -3	30.0	炭	0	0.41	—	St-DVB
“ -4	30.0	炭	100	0.54	160	St-DVB
“ -5	4.5	炭	200	0.21	160	St-DVB
比較例-2-1	4.5	炭	200	0.12	160	St-DVB
“ 2-2	5.0	炭	0	0.23	—	St-DVB
“ -3	5.0	炭	200	0.11	160	St-DVB
“ -4	40.0	炭	300	0.36	—	St-DVB
“ -5	45.0	炭	300	0.27	160	St-DVB
“ -6	45.0	炭	200	0.31	160	St-DVB

“生：炭化する前の合成樹脂を示す。炭：合成樹脂を炭化したものを示す。
 “水銀圧入法により測定した半径35~10⁵Åの範囲の細孔容積を示す。

手続補正書 (自発)

昭和62年3月17日

特許庁長官 黒田明雄殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第17874号

2. 発明の名称

合成樹脂の炭化方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都文京区本郷5丁目5番16号

名称 (440) オルガノ株式会社

住所 岡山県備前市鶴海4342番地

名称 クラレケミカル株式会社

4. 代理人 〒113

住所 東京都文京区本郷5丁目5番16号

オルガノ株式会社内

氏名 (6376) 弁理士 高橋 章

TEL. 812-5151

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容 別紙のとおり

明細書中の下記事項を訂正願います。

- 第6頁3行目に「ポリマ物性」とあるのを「ポリマー物性」と訂正する。
- 第6頁4行目に「600TORR」とあるのを「160TORR」と訂正する。
- 第7頁の第1表を別紙のとおり訂正する。

以上

第1表

	DVB 含量 (%)	生 ¹⁾ / 炭	H ₂ SO ₄ 添着量 (wt%)	細孔容積 ²⁾ (ml/g)	添着時の 圧力 (Torr)	母体樹脂
実施例-1-1	1.7	生	—	0.43	—	St-DVB
" 1-2	1.7	炭	0	0.26	160	St-DVB
" 1-3	1.7	炭	5	0.44	160	St-DVB
" 1-4	1.7	炭	10	0.54	160	St-DVB
" 1-5	1.7	炭	20	0.57	160	St-DVB
" 1-6	1.7	炭	30	0.61	160	St-DVB
" 1-7	1.7	炭	50	0.65	160	St-DVB
" 1-8	1.7	炭	60	0.63	160	St-DVB
比較例-1-1	1.7	炭	30	0.32	760 (大気圧)	St-DVB
" 1-2	1.7	炭	20	0.17	1520 (2atm)	St-DVB

¹⁾ 生：炭化する前の合成樹脂を示す。炭：合成樹脂を炭化したものを示す。

²⁾ 水銀圧入法により測定した半径35~10³Åの範囲の細孔容積を示す。